

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321760

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

C23C 4/10
C23C 4/08
C23C 4/12
C23C 28/00
H01L 21/3065

(21)Application number : 2003-140698

(71)Applicant : TOCALO CO LTD
TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 10.12.1999

(72)Inventor : HARADA YOSHIO
TAKEUCHI JUNICHI
HAMAGUCHI TATSUYA
NAGAYAMA MASAYUKI
MIHASHI YASUSHI

(54) INTERIOR MEMBER OF PLASMA PROCESSING CONTAINER AND MANUFACTURING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the interior member of a plasma processing container which has superior plasma erosion resistance, and also to provide an advantageous manufacturing method for the member.

SOLUTION: The surface of the base material of the member is covered with a single layer of Y2O3 thermally sprayed film or a multiple compound layer which is, after being interposed with a metallic film and a film such as an Al2O3 film and a Y2O3 film, deposited with a Y2O3 thermally sprayed film as the top coat. A manufacturing method of this member is also provided.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A plasma treatment container inner material, wherein the surface of a substrate is covered with Y_2O_3 low-pressure-plasma-spraying coat.

[Claim 2]The plasma treatment container inner material according to claim 1 a pressure of thermal-spraying atmosphere which forms a low-pressure-plasma-spraying coat being 50-200 hPa.

[Claim 3]The plasma treatment container inner material according to claim 1 or 2, wherein low-pressure-plasma-spraying atmosphere is Ar gas atmosphere.

[Claim 4]A plasma treatment container inner material which is provided with the following and characterized by porosity of the Y_2O_3 thermally sprayed film being 0.2 to 10%.

A substrate of aluminum.

Y_2O_3 thermally sprayed film formed in the surface of this substrate.

[Claim 5]A plasma treatment container inner material, wherein the surface of a substrate is covered with Y_2O_3 thermally sprayed film obtained using Y_2O_3 of not less than 95% of purity.

[Claim 6]A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat containing nickel formed in the surface of this substrate, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 7]A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat containing a Ni alloy formed in the surface of this substrate, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 8]A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat containing W formed in the surface of this substrate, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 9]A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat containing W alloy formed in the surface of this substrate, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 10]A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat containing Ti formed in the surface of this substrate, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 11]A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat containing a Ti alloy formed in the surface of this substrate, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 12] A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

An under coat formed in the surface of this substrate by a spraying process, and topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[Claim 13] A manufacturing method of a plasma treatment container inner material forming Y_2O_3 low-pressure-plasma-spraying coat by covering Y_2O_3 with a low-pressure-plasma-spraying method on the surface of a substrate.

[Claim 14] A manufacturing method of the plasma treatment container inner material according to claim 13 a pressure of low-pressure-plasma-spraying atmosphere being 50-200 hPa.

[Claim 15] A manufacturing method of the plasma treatment container inner material according to claim 13 or 14, wherein low-pressure-plasma-spraying atmosphere is Ar gas atmosphere.

[Claim 16] A manufacturing method of a plasma treatment container inner material which forms an under coat, ranks second by a spraying process, and is characterized by forming topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film on the under coat on the surface of a substrate.

[Claim 17] A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

A mixed coat of aluminum $_2O_3$ and Y_2O_3 which were formed in the surface of this substrate, and Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this mixed coat.

[Claim 18] The plasma treatment container inner material according to claim 17, wherein a substrate is metal.

[Claim 19] The plasma treatment container inner material according to claim 18, wherein the above-mentioned metal is aluminum.

[Claim 20] The plasma treatment container inner material according to claim 18, wherein the above-mentioned metal is an aluminum alloy.

[Claim 21] A plasma treatment container inner material given in any 1 paragraph of claims 17-21, wherein the above-mentioned mixed coat is formed by a spraying process.

[Claim 22] A plasma treatment container inner material comprising:

A substrate.

aluminum $_2O_3$ coat formed in the surface of this substrate, and Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this coat.

[Claim 23] The plasma treatment container inner material according to claim 22, wherein a substrate is metal.

[Claim 24] The plasma treatment container inner material according to claim 23, wherein the above-mentioned metal is aluminum.

[Claim 25] The plasma treatment container inner material according to claim 23, wherein the above-mentioned metal is an aluminum alloy.

[Claim 26] A plasma treatment container inner material given in any 1 paragraph of claims 22-25, wherein aluminum $_2O_3$ coat is formed by a spraying process.

[Claim 27] A manufacturing method of a plasma treatment container inner material forming a mixed coat of aluminum $_2O_3$ and Y_2O_3 , covering Y_2O_3 with a spraying process and forming Y_2O_3 thermally sprayed film on the mixed coat after that on the surface of a substrate.

[Claim 28] A manufacturing method of the plasma treatment container inner material according to claim 27 forming a mixed coat of aluminum $_2O_3$ and Y_2O_3 by a spraying process.

[Claim 29] A manufacturing method of a plasma treatment container inner material which carries out covering formation of the aluminum $_2O_3$ coat, and is characterized by covering Y_2O_3 with a spraying process and forming Y_2O_3 thermally sprayed film on the aluminum $_2O_3$ coat after that on the surface of a substrate.

[Claim 30]A manufacturing method of the plasma treatment container inner material according to claim 29 forming aluminum₂O₃ content coat by a spraying process.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. **** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plasma treatment container inner material which is excellent in plasma-proof erosion nature, and its manufacturing method. Especially this invention can be set to the plasma atmosphere of the raw gas containing a halogen. It is a proposal about the art which it is used, for example, can be applied to DEPOSHIRUDO, a baffle plate, a focus ring, an insulator ring, the shield ring, a bellows cover, an electrode, etc. by plasma treatment. this invention is not restricted only to the field of a semiconductor manufacturing device, and can be applied also to plasma treatment container internals, such as a liquid crystal device, for example. Hereafter, the example of a semiconductor manufacturing device mainly explains.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally in manufacturing processes, such as a semiconductor and a liquid crystal device. A fluoridation thing like [it is in a treatment container and] BF_3 or NF_3 , and BCl_3 In order to use raw gas including chlorides, such as SnCl_4 , and the bromide like HBr , there was a problem that a treatment container inner material carried out corrosion consumption remarkably.

[0003] For example, as a material currently used in the plasma treatment container of a semiconductor manufacturing device, Polymers coats, such as sintered compact coats, such as thermally sprayed films, such as metallic materials, such as aluminum and an aluminum alloy, an oxide film on anode of aluminum covered on the surface, or boron carbide, $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and Si_3N_4 , and also a fluororesin, and an epoxy resin, are known. If such materials touch strong corrosive halogen ion, receiving chemical injury or receiving erosion damage with particles, such as SiO_2 and Si_3N_4 , and the ion excited by plasma is known.

[0004] In particular, in the process using a halogenated compound, in order to attain much more activation of a reaction, plasma is often used. However, under such a plasma operating environment. If impalpable powder-like solids, such as SiO_2 , Si_3N_4 , Si, and W, exist in the environment at the same time a halogenated compound dissociates and generates F of the corrosive shape of a strong atom, Cl, Br, I, etc. dramatically. The member used into the plasma treatment container will receive an operation of both erosion damages by particles strongly with chemical corrosion. And phenomenon in which the environment where plasma was excited also ionizes the gas which does not have corrosiveness like Ar gas, and this collides to a solid surface strongly (ion bombardment) Since it generates, it is also known that the various members currently allocated in the above-mentioned container will receive still stronger damage.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Like the semiconductor manufacturing device mentioned above, there were the following problems about the following conventional member used in the intense field of chemical corrosion or erosion damage.

(1) $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ film which anodizes aluminum and an aluminum alloy and has corrosion resistance

(alumite) About the material made to generate, when plasma erosion is received in the atmosphere containing halogen gas, there is a problem that it is short-life. Since it is a coat containing aluminum, the particle of AlF_3 occurs and causes the product defect of the semiconductor to manufacture.

To a member surface, with PVD or a CVD method, (2) Sc, Y, La, the [, such as Ce, Yb, Eu, and Dy / periodic table] -- there is art which forms precise coats, such as an oxide of 3a group element, carbide, a nitride, and a fluoridation thing, or applies the single crystal of Y_2O_3 (JP,10-4083,A). However, membrane

formation speed is late inferior to productivity, and also this art forms two or more coat members simultaneously. (composite film) There is a fault that it cannot do.

[0006] Then, the purpose of this invention is in the place which proposes the surface treatment member with which the large plasma treatment container of a resistance force to the damage by the chemical corrosion by the environment where halogen gas is contained, and damage by plasma erosion, etc. are presented, and its advantageous manufacturing method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is conquered by adoption of a solving means which summarizes and describes below a problem and a fault which conventional technology is holding, and which were mentioned above. That is, it is as follows when this invention is arranged.

[0008] (1) A plasma treatment container inner material, wherein the surface of a substrate is covered with Y_2O_3 low-pressure-plasma-spraying coat.

However, as for thermal-spraying atmosphere which forms the above-mentioned low-pressure-plasma-spraying coat, in this member, it is preferred that a pressure shall be 50-200 hPa and to make low-pressure-plasma-spraying atmosphere into Ar gas atmosphere.

[0009] (2) A plasma treatment container inner material which has a substrate of aluminum, and Y_2O_3 thermally sprayed film formed in the surface of this substrate, and is characterized by porosity of that Y_2O_3 thermally sprayed film being 0.2 to 10%.

[0010] (3) A plasma treatment container inner material, wherein the surface of a substrate is covered with Y_2O_3 thermally sprayed film obtained using Y_2O_3 of not less than 95% of purity.

[0011] (4) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat containing nickel formed in the surface of this substrate, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0012] (5) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat containing a Ni alloy formed in the surface of this substrate, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0013] (6) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat containing W formed in the surface of this substrate, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0014] (7) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat containing W alloy formed in the surface of this substrate, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0015] (8) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat containing Ti formed in the surface of this substrate, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0016] (9) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat containing a Ti alloy formed in the surface of this substrate, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0017] (10) A plasma treatment container inner material having a substrate, an under coat formed in the surface of this substrate by a spraying process, and the topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this under coat.

[0018] (11) A manufacturing method of a plasma treatment container inner material forming Y_2O_3 low-pressure-plasma-spraying coat by covering Y_2O_3 with a low-pressure-plasma-spraying method on the surface of a substrate. However, as for a pressure of the above-mentioned low-pressure-plasma-spraying atmosphere, in this method, it is preferred for it to be referred to as 50-200 hPa, and to make that low-pressure-plasma-spraying atmosphere into Ar gas atmosphere.

[0019] (12) A manufacturing method of a plasma treatment container inner material which forms an under coat, ranks second by a spraying process, and is characterized by forming topcoat of Y_2O_3 thermally sprayed film on the under coat on the surface of a substrate.

[0020] (13) A plasma treatment container inner material having a mixed coat of a substrate, and aluminum₂O₃ and Y_2O_3 which were formed in the surface of this substrate, and Y_2O_3 thermally sprayed film formed on this mixed coat. However, as for that the above-mentioned substrate is metal, that that

metal is aluminum or an aluminum alloy, and the above-mentioned mixed coat, in this member, being formed by a spraying process is preferred.

[0021](14) A plasma treatment container inner material having a substrate, aluminum₂O₃ coat formed in the surface of this substrate, and Y₂O₃ thermally sprayed film formed on this coat. However, as for that the above-mentioned substrate is metal, that that metal is aluminum or an aluminum alloy, and aluminum₂O₃ coat, in this member, being formed by a spraying process is preferred.

[0022](15) On the surface of a substrate, form a mixed coat of aluminum₂O₃ and Y₂O₃ and Y₂O₃ is covered with a spraying process on the mixed coat after that, A manufacturing method of a plasma treatment container inner material forming Y₂O₃ thermally sprayed film. However, as for a mixed coat of above aluminum₂O₃ and Y₂O₃, in this member, forming by a spraying process is preferred.

[0023](16) A manufacturing method of a plasma treatment container inner material which carries out covering formation of the aluminum₂O₃ coat, and is characterized by covering Y₂O₃ with a spraying process and forming Y₂O₃ thermally sprayed film on the aluminum₂O₃ coat after that on the surface of a substrate. However, in this member, it is preferred to form the above-mentioned aluminum₂O₃ content coat by a spraying process.

[0024]

[Embodiment of the Invention]As a result of inquiring wholeheartedly about the technical problem which conventional technology is holding and which was mentioned above according to artificers' research, the damage to a plasma treatment container inner material can consider damage by the chemical corrosion by halogen gas, and damage by plasma erosion. When this member was especially used in the atmosphere containing the halogen excited by plasma, it is important to just prevent the damage which considers plasma-proof erosion nature as a reason, then knowledge that it acts effectively also to chemical corrosion prevention was acquired. So, in this invention, it inquired about formation of the effective coat mainly to plasma-proof erosion nature. As the result, the member concerning this invention of upper ** was developed.

[0025]Namely, this invention adopted as a means of the business solution is based on forming in the base material surface of metal, ceramics, a carbon material, etc. the thermally sprayed film which consists of Y₂O₃ by a spraying process. And when the corrosiveness of the environment where such a member is used is strong, they are a layer of the metal which shows the strong characteristic of halogen gas-proof corrosiveness under said Y₂O₃ thermally sprayed film, and a method of making the layer of aluminum₂O₃ or Y₂O₃ provide and composite-ize further. Hereafter, the composition of this this invention member is explained in detail.

[0026](1) About a substrate, as a substrate which is the construction target of the above-mentioned thermally sprayed film, Steel, aluminum, and the aluminum alloy of the various kinds containing stainless steel, Tungsten and a tungsten alloy, titanium and a titanium alloy, molybdenum, a molybdenum alloy, carbon and oxide stock, a non-oxide ceramics sintered compact, or a carbonaceous material is preferred. Since copper and a copper alloy are emitted by the corrosive action by plasma erosion or a halogenated compound and cause environmental pollution, they are not preferred. Therefore, when [of a device] copper and a copper alloy need to be used constitutionally, Cr, nickel, etc. need to cover by means, such as electroplating, chemical plating, and vacuum evaporation.

[0027](2) . [whether about coat composition, after the formation of a coat to the above-mentioned base material surface carries out blast processing of the substrate, it carries out thermal spraying of the Y₂O₃ directly and forms membranes, and] Or the coat which becomes a base material surface from the strong metallic material of halogen gas-proof corrosiveness as an undercoat layer first, The method of carrying out PVD processing, CVD treatment, or thermal-spraying processing, and forming, and using Y₂O₃ powder as topcoat, carrying out thermal spraying on the under coat, and making it into a composite layer is preferred. In this case, said metal under coat (thermally sprayed film etc.) Thickness carries out within the limits of 50 - 500 μm. It is because the operation effect as an under coat is weak, and an effect is saturated with the thickness exceeding 500 μm on the other hand, so there is no meaning of the tylosis and it is not a best policy, if an undercoat layer is thinner than 50 micrometers. As this metallic material for under coats, nickel and a nickel alloy, tungsten and a tungsten alloy, molybdenum and a molybdenum alloy, titanium, a titanium alloy, etc. are preferred.

[0028] On the other hand, Y_2O_3 thermally sprayed film used as topcoat, construct directly to a base material surface -- carry out thermal spraying on said under coat, and make it a composite layer. It is preferred that and to construct in thickness of 50-2000 micrometers anyway at the case where aluminum $_2O_3$ and an aluminum $_2O_3+Y_2O_3$ coat are provided as an interlayer. This is because an effect is saturated and it is not more economical in a film than in 50 micrometers, even if an effect is scarce and makes it thicker than 2000 micrometers on the other hand to prevention of damage by plasma erosion.

[0029] The porosity of Y_2O_3 thermally sprayed film of topcoat has 0.2 to 10% of good range. It is because

0.2% or less of coat is difficult to manufacture in a spraying process and inferior to corrosion resistance and plasma-proof erosion nature in the coat of the porosity of not less than 10%.

[0030] (3) About Y_2O_3 thermally sprayed film of the member outermost superficial layer, the composition of this invention by which it is characterized most adopts Y_2O_3 as a material in which plasma-proof erosion nature is shown in the atmosphere which includes the outermost layer of a substrate for halogen gas, and is in the place which carries out covering formation by making this into sprayed layers. That is, according to artificers' research, specific gravity was [4.84 and the melting point] 2410 **, and as for it, Y_2O_3 turned out that the state where it was stabilized is maintainable, even if it received the plasma erosion operation in the atmosphere containing halogen gas, since chemical-bonds power with oxygen was strong. However, this Y_2O_3 purity needs to use not less than 95% of thing, and if impurities, such as Fe, Mg, Cr, aluminum, nickel, and Si, are contained as an oxide, since erosion-proof nature will fall, it is not preferred. The thing of not less than 98% of purity is more preferred. aluminum $_2O_3$ of the interlayer who makes it form directly under this Y_2O_3 thermally sprayed film, It is chemically stable, and also there is little change under atmospheric plasma thermal spraying or low-pressure-plasma-spraying environment, and the operation which compensates the plasma-proof erosion nature of Y_2O_3 is borne.

[0031] (4) Let Y_2O_3 coat of outermost layer topcoat at least be a thermally sprayed film in formation this invention of a coating method a. thermally sprayed film. And it is a meaning which strengthens this coat further under this topcoat thermally sprayed film preferably, and it is preferred to make the whole coat composition into the following multilayer structure. Namely, after constructing the under coat of a metallizing coat on the surface of a substrate, The mixture thermally sprayed film of aluminum $_2O_3$ and Y_2O_3 which start aluminum $_2O_3$ thermally sprayed film or inclination combination on it is constructed as an interlayer, and Y_2O_3 thermally sprayed film is further formed as topcoat on it. The reason such coat composition is preferred is forming as an interlayer aluminum $_2O_3$ which is excellent in corrosion resistance and plasma-proof erosion nature as compared with a metallizing coat, It is because a thermally sprayed film can be multilayer-structure-ized, the penetration stoma of a coat can be lessened and corrosion resistance and erosion-proof nature can be raised. And aluminum $_2O_3$ as an interlayer demonstrates adhesion with both a substrate or an under coat, and good topcoat. It is more preferred to consider it as an interlayer and the layer of the mixture of aluminum $_2O_3$ and Y_2O_3 . In this case, while making high aluminum $_2O_3$ concentration by the side of an under coat, in the topcoat side, it is preferred to consider it as the mixed layer concerning inclination combination to which Y_2O_3 concentration becomes high. Since such an interlayer's formation can be easily constructed if a spraying process is adopted, it can be called desirable embodiment that an interlayer is formed as a thermally sprayed film. The same range as Y_2O_3 thermally sprayed film of topcoat is preferred for an interlayer's thickness.

[0032] In this invention, in order to form the thermally sprayed film of aluminum $_2O_3$ of the metal of an under coat, or an interlayer, and Y_2O_3 , an atmospheric plasma spraying process or the plasma spray process in the inside of the atmosphere which does not contain oxygen substantially is preferred, but. Construction by high velocity flame thermal spraying or a detonation-flame-spraying method is also possible.

[0033] b. In the under coat by the CVD method and PVD, and an interlayer's formation CVD method, carry out reduction precipitation of the steam of a necessary metal halogenated compound by hydrogen etc., and oxidize it with oxygen or an oxygen compound after that. By heating in the atmosphere, membranes are formed by making it change to an oxide film. On the other hand, in PVD, membranes are formed by using a sintered compact or powder as a raw material, glaring and vaporizing an electron beam in this, and depositing this in a base material surface. Formation of the coat generally according to a CVD method and

PVD is a thin film. (for example, around 50 micrometers) It is suitable for construction.

[0034](5) Y_2O_3 thermally sprayed film covered to the member surface which starts this invention about the operating environment of the member concerning this invention is useful especially when using it under the plasma environment generated under the atmosphere containing a halogenated compound.

[0035]Of course, this invention is effective also to the plasma erosion operation under atmosphere, such as N_2 which does not contain a halogen or a halogenated compound, and H_2 . In this case, since erosion damage is loose as compared with the atmosphere containing especially halogen, the coated member concerning this invention demonstrates the performance stable over the long period of time.

[0036]

[Example]Example 1 — this example — specimen made from aluminum (size: 5 mm of 50 mm[in width] x length [of 50 mm] x thickness) After carrying out surface roughening of one side by blast processing, Y_2O_3 thermally sprayed film of thickness 300 μm was formed using Y_2O_3 thermal spray material, respectively by the low-pressure-plasma-spraying method which controlled ambient pressure power by Ar gas to 50 - 200 hPa. What was covered with the atmospheric plasma spraying process by using said Y_2O_3 as topcoat on one side of the specimen made from aluminum at 300 μm thickness after constructing the under coat of a nickel-20% aluminum alloy to thickness 100 μm thickness was produced. Then, the porosity of Y_2O_3 thermally sprayed film currently formed in these test piece surfaces, bond strength, and a spalling test (after heating in the electric furnace currently maintained by 500 ** for 20 minutes, operation of air cooling is made into one cycle out of a furnace, and it is 10 cycle ***** examination) were done. What was constructed at conditions with the same said of the thermally sprayed film of aluminum $_2O_3$ as a comparative example and the same process was offered as a sample.

[0037]Table 1 summarizes the test result at this time. That with which the coat which suits this invention covered Y_2O_3 coat directly on the surface of the specimen (No.1) It begins, What gave the under coat and also formed Y_2O_3 coat (No.2) Even if all the included coats compare good adhesion and thermal shock resistance with an example and aluminum $_2O_3$ coat, it is completely equal. Since especially Y_2O_3 coat formed by the low-pressure-plasma-spraying method has little porosity as compared with the coat of an air spraying process, it can also expect good corrosion resistance.

[0038]

[Table 1]

No.	溶射法	皮膜の構成		気孔率 (%)	密着強さ (MPa)	熱衝撃試験 外観目視	備考
		アンダーコート	トップコート				
1	大気 プラズマ	なし	Y_2O_3	5 ~ 9	35 ~ 38	剥離なし	実施例
2		Ni-20Al	Y_2O_3	6 ~ 8	38 ~ 41	剥離なし	
3	減圧 プラズマ	なし	Y_2O_3	0.2 ~ 3	40 ~ 41	剥離なし	
4		Ni-20Al	Y_2O_3	0.3 ~ 4	40 ~ 44	剥離なし	
5	大気 プラズマ	なし	Al_2O_3	8 ~ 12	38 ~ 42	剥離なし	比較例
6		Ni-20Al	Al_2O_3	9 ~ 12	35 ~ 44	剥離なし	
7	減圧 プラズマ	なし	Al_2O_3	0.5 ~ 5	38 ~ 44	剥離なし	
8		Ni-20Al	Al_2O_3	0.6 ~ 7	39 ~ 43	剥離なし	

(備考)

(1) 皮膜厚さ: アンダーコート 100 μm 、トップコート 300 μm

(2) 密着強さは JIS H8666セラミック溶射皮膜試験方法規定の密着強さ試験法による。

(3) 熱衝撃試験: 500℃×20min → 室温 (空冷) 繰り返し10回後の外観観察

[0039]Example 2 — in this example using the substrate made from aluminum of 50 mmx100 mmx5-mm thickness, After performing a surface treatment as shown in Table 2, a size 20mmx20mmx5mm specimen is cut down from each substrate, The mask of other portions was carried out so that the range whose surface treatment sides are furthermore 10 mm x 10 mm might be exposed, and it glared in the following

condition for 20 hours, and the damage quantity by plasma erosion was calculated as thinning thickness.

(1) The mixed gas of a gas atmosphere, flow condition CF_4 , Ar, and O_2 was made into the atmosphere of a following condition.

$CF_4/Ar/O_2 = 100/1000/10$ ((flow cm^3 per minute)2) Plasma irradiation output high-frequency power : 1300

- W pressure : 133.3 Pa [0040]The test result was shown in Table 2. Anodic oxide film according to the present art of a comparative example so that clearly from the result shown in this table 2 (No.8) It begins and is a B_4C thermally sprayed film. (No.10) It is imagined that is large and the damage quantity by plasma erosion is not all practical. However, also in a comparative example aluminum $_2O_3$ thermally sprayed film (No.9) Comparatively good plasma-proof erosion nature was shown. On the other hand, Y_2O_3 thermally sprayed film demonstrated the extremely outstanding plasma-proof erosion nature, and maintaining good performance under the atmosphere containing a halogenated compound was accepted.

[0041]

[Table 2]

No	溶射法	表面処理法	アンダーコートの有無	エロージョン損失深さ (μm)	備考
1	Y_2O_3 (99.9 %)	溶 射	有	6.2	実施例
2			無	6.1	
3	Y_2O_3 (99.8 %)	溶 射	有	7.6	
4			無	7.2	
5	Y_2O_3 (99.5 %)	溶 射	有	6.5	
6			無	6.3	
7	Y_2O_3 (99.9 %)	PVD	無	6.6	比較例
8	Al_2O_3	陽極酸化	無	39.5	
9	Al_2O_3	溶 射	有	8.1	
10	B_4C	溶 射	有	28.0	
11	石英	—	無	39.0	

(備考)

(1) 溶射は大気プラズマ溶射法を用い、アンダーコートの膜厚 $80 \mu m$

Y_2O_3 , Al_2O_3 などのトップコートの膜厚は $200 \mu m$ に成膜

(2) アンダーコートの材質は 80%Ni-20%Al

(3) 陽極酸化は JIS H8601規定のAA25に準じて成膜させたものである。

[0042]Example 3 — in this example on the substrate made from aluminum of 5 mm of 50 mm [in width] x length 100 mmx thickness, 80%nickel-20%aluminum as 80 micrometers and an interlayer as an under coat aluminum $_2O_3$, Or aluminum $_2O_3$ 50vol%/ Y_2O_3 50vol% of mixture It is [100 micrometers and] about

Y**2**O**3** on it. After forming membranes by an atmospheric plasma spraying process to 200-micrometer thickness, respectively, the plasma erosion examination was carried out on condition of Example 2. As a result, outermost layer part (topcoat) As long as Y_2O_3 thermally sprayed film is formed, even if it allocates an aluminum $_2O_3$ and aluminum $_2O_3$ / Y_2O_3 mixture layer as an interlayer, Influence is not received in plasma-proof erosion nature, but it is the exposure of 20 hours. Disappearance of 6.1 - 7.5 μm was only accepted and demonstrating performance sufficient also by a multilayer-structure coat was accepted.

[0043]Example 4 — the present in this example substrate made from aluminum — anodization (alumite treatment) With the specimen carried out. It is an alloy film of 80%nickel-20%aluminum as an under coat on

a substrate. It covers to 100-micrometer thickness, It is Y_2O_3 coat as topcoat on it. 250 micrometers, Using the specimen formed by the plasma spray process, respectively, plasma etching was performed by the following condition and the particle number adhering to the surface of 8 inches in diameter the silicon wafer settled into the same chamber compared the number of the particle particles which are deleted by etching and disperse. The adhering particle number was investigated with the surface inspection apparatus, and was performed in general for the particle with a particle diameter of 0.2 micrometers or more.

(1) A gas atmosphere, flow condition CHF_3 , O_2 , and Ar were circulated with the respectively following mixture ratio.

$CHF_3/O_2/Ar=80/100/160$ ((flow cm^3 per minute)2) Plasma irradiation output high-frequency power : 1300 W pressure : 4 Pa temperature : 60 ** [0044]It anodizes as a result of this experiment. (Alumite film) In the specimen carried out, 30 of the particle control value 17.5 hours after plasma irradiation and in a general chamber are exceeded, and it is in 25 hours. It became 150 or more pieces. The presentation of this particle consists of aluminum and F. On the other hand, it became after a 70-hour exposure, it remained in Y_2O_3 thermally sprayed film which suits this invention to such an extent that the control limit value was exceeded at last, and the outstanding plasma-proof erosion nature was shown with it.

[0045]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, on metallic or the nature substrate of nonmetallic, Formed Y_2O_3 thermally sprayed film directly, constructed the metallic under coat, and also.

In the member which formed Y_2O_3 thermally sprayed film, or provided the interlayer of aluminum $_2O_3$ or aluminum $_2O_3+Y_2O_3$ further, and formed Y_2O_3 thermally sprayed film on it. The outstanding resistance is shown when it is used under the environment where the plasma erosion operation under the gas atmosphere containing a halogenated compound is received. For this reason, even if it continues plasma etching work over a long time, it becomes the inside of a chamber has little contamination by particle, and possible to produce a quality product efficiently. Since the contamination speed by the particle in a chamber becomes slow, the interval of defecation becomes long, improvement in productivity can be expected, and it is very effective as a plasma treatment container inner material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321760

(P2003-321760A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003.11.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C	4/10	C 2 3 C	4/10
	4/08		4/08
	4/12		4/12
	28/00		28/00
H 0 1 L	21/3065	H 0 1 L	21/302
			1 0 1 G
		審査請求 有	請求項の数30 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-140698(P2003-140698)
(62) 分割の表示 特願平11-351546の分割
(22) 出願日 平成11年12月10日 (1999.12.10)

(71) 出願人 000109875
トーカロ株式会社
兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
(71) 出願人 000219967
東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂五丁目3番6号
(72) 発明者 原田 良夫
兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号
(74) 代理人 100080687
弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理容器内部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐プラズマエロージョン性に優れるプラズマ処理容器内部材と、その有利な製造方法とを提案する。

【解決手段】 基材の表面が、 Y_2O_3 溶射皮膜単層もしくは金属皮膜、 Al_2O_3 や Y_2O_3 などの皮膜を介在させてから、その上にトップコートとして形成される Y_2O_3 溶射皮膜を設けてなる多層状複合層によって被覆されている部材とその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面が Y_2O_3 減圧プラズマ溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項2】 減圧プラズマ溶射皮膜を形成する溶射雰囲気中の圧力を50～200hPaとしたことを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項3】 減圧プラズマ溶射雰囲気がArガス雰囲気であることを特徴とする、請求項1または2に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項4】 Alの基材と、この基材の表面に形成された Y_2O_3 溶射皮膜とを有し、その Y_2O_3 溶射皮膜の気孔率が0.2～10%であることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項5】 基材の表面が、純度95%以上の Y_2O_3 を用いて得られる Y_2O_3 溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項6】 基材と、この基材の表面に形成されたNiを含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項7】 基材と、この基材の表面に形成されたNi合金を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項8】 基材と、この基材の表面に形成されたWを含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項9】 基材と、この基材の表面に形成されたW合金を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項10】 基材と、この基材の表面に形成されたTiを含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項11】 基材と、この基材の表面に形成されたTi合金を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項12】 基材と、この基材の表面に溶射法によって形成したアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項13】 基材の表面に、 Y_2O_3 を減圧プラズマ溶射法にて被覆することにより、 Y_2O_3 減圧プラズマ溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

【請求項14】 減圧プラズマ溶射雰囲気の圧力を50～

200hPaとしたことを特徴とする、請求項13に記載のプラズマ処理容器内部材の製造方法。

【請求項15】 減圧プラズマ溶射雰囲気が、Arガス雰囲気であることを特徴とする、請求項13または14に記載のプラズマ処理容器内部材の製造方法。

【請求項16】 基材の表面に、溶射法でアンダーコートを形成し、次いで、そのアンダーコートの上に、 Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートを形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

10 【請求項17】 基材と、この基材の表面に形成された Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合皮膜と、この混合皮膜の上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜と、を有することを特徴とするプラズマ処理容器内部材。

【請求項18】 基材が金属であることを特徴とする請求項17に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項19】 上記金属がAlであることを特徴とする請求項18に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項20】 上記金属がAl合金であることを特徴とする請求項18に記載のプラズマ処理容器内部材。

20 【請求項21】 上記混合皮膜は、溶射法で形成されたものであることを特徴とする請求項17～21のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項22】 基材と、この基材の表面に形成された Al_2O_3 皮膜と、この皮膜の上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜と、を有することを特徴とするプラズマ処理容器内部材。

【請求項23】 基材が金属であることを特徴とする請求項22に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項24】 上記金属がAlであることを特徴とする請求項23に記載のプラズマ処理容器内部材。

30 【請求項25】 上記金属がAl合金であることを特徴とする請求項23に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項26】 Al_2O_3 皮膜は、溶射法で形成されたものであることを特徴とする、請求項22～25のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項27】 基材の表面に、 Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合皮膜を形成し、その後その混合皮膜の上に、 Y_2O_3 を溶射法によって被覆して、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

40 【請求項28】 Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合皮膜は、溶射法により形成することを特徴とする、請求項27に記載のプラズマ処理容器内部材の製造方法。

【請求項29】 基材の表面に、 Al_2O_3 皮膜を被覆形成し、その後その Al_2O_3 皮膜の上に、 Y_2O_3 を溶射法によって被覆して、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

【請求項30】 Al_2O_3 含有皮膜を溶射法により形成することを特徴とする、請求項29に記載のプラズマ処理容器内部材の製造方法。

50 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐プラズマエロージョン性に優れたプラズマ処理容器内部材とその製造方法に関するものである。とくに本発明は、ハロゲン元素を含む処理ガスのプラズマ雰囲気における、プラズマ処理で使用される、例えば、デポシールド、パッフルプレート、フォーカスリング、インシュレータリング、シールドリング、ベローズカバー、電極などに適用できる技術についての提案である。なお、本発明はまた、単に半導体製造装置の分野のみに限られるものではなく、例え

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体および液晶デバイスなどの製造プロセスでは、処理容器内で BF_3 や NF_3 のようなふっ化物、 BCl_3 や SnCl_4 などの塩化物、 HBr の如き臭化物をはじめとする処理ガスを使用するため、処理容器内部材が著しく腐食損耗するという問題があった。

【0003】例えば、半導体製造装置のプラズマ処理容器内に使われている材料としては、 Al および Al 合金などの金属材料、その表面に被覆した Al の陽極酸化膜、あるいはボロンカーバイドなどの溶射皮膜、 Al_2O_3 や Si_3N_4 などの焼結体皮膜、さらにはふっ素樹脂やエポキシ樹脂などの高分子皮膜が知られている。これらの材料は、腐食性の強いハロゲンイオンに接すると、化学的損傷を受けたり、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの微粒子、およびプラズマによって励起されたイオンによってエロージョン損傷を受けることが知られている。

【0004】とくに、ハロゲン化合物を用いるプロセスでは、反応のより一層の活性化を図るため、しばしばプラズマが用いられる。しかし、このようなプラズマ使用環境下では、ハロゲン化合物は解離して非常に腐食性の強い原子状の F 、 Cl 、 Br 、 I などを発生すると同時に、その環境中に SiO_2 や Si_3N_4 、 Si 、 W などの微粉末状固形物が存在すると、プラズマ処理容器内に用いられている部材が化学的腐食とともに、微粒子によるエロージョン損傷の両方の作用を強く受けることになる。しかも、プラズマが励起された環境は、 Ar ガスのように腐食性のない気体でもイオン化し、これが固体面に強く衝突する現象（イオンボンバードメント）が発生するので、上記容器内に設けられている各種部材はより一層強い損傷を受けることも知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した半導体製造装置のように、化学的腐食やエロージョン損傷の激しい分野で用いられる下記の従来部材については、次のような問題点があった。

(1) Al および Al 合金を陽極酸化して耐食性を有する Al_2O_3 膜（アルマイト）を生成させた材料については、ハロ

ゲンガスを含む雰囲気中でプラズマエロージョンを受けると寿命が短いという問題がある。また、 Al を含む皮膜なので、 AlF_3 のパーティクルが発生し、製造する半導体の製品不良を招く。

(2) 部材表面に、 PVD 法や CVD 法によって、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Yb 、 Eu 、 Dy などの周期律表第3a族元素の酸化物、炭化物、窒化物、ふっ化物などの緻密な皮膜を形成したり、 Y_2O_3 の単結晶を適用する技術がある（特開平10-4083号公報）。しかし、この技術は、成膜速度が遅く生産性に劣るほか、複数の皮膜部材を同時に形成（複合皮膜）できないという欠点がある。

【0006】そこで、本発明の目的は、ハロゲンガスが含まれるような環境による化学的腐食による損傷ならびにプラズマエロージョンによる損傷に対する抵抗力の大きいプラズマ処理容器等に供される表面処理部材と、その有利な製造方法とを提案するところにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来技術が抱えている上述した問題ならびに欠点を、以下に要約して述べる解決手段の採用によって克服したものである。すなわち、本発明を整理すると、次の通りである。

【0008】(1) 基材の表面が Y_2O_3 減圧プラズマ溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

ただし、この部材においては、上記の減圧プラズマ溶射皮膜を形成する溶射雰囲気は、圧力を50~200hPaとすること、および減圧プラズマ溶射雰囲気を Ar ガス雰囲気とすることが好ましい。

【0009】(2) Al の基材と、この基材の表面に形成された Y_2O_3 溶射皮膜とを有し、その Y_2O_3 溶射皮膜の気孔率が0.2~10%であることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0010】(3) 基材の表面が、純度95%以上の Y_2O_3 を用いて得られる Y_2O_3 溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0011】(4) 基材と、この基材の表面に形成された Ni を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0012】(5) 基材と、この基材の表面に形成された Ni 合金を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0013】(6) 基材と、この基材の表面に形成された W を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0014】(7) 基材と、この基材の表面に形成された W 合金を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を

有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0015】(8) 基材と、この基材の表面に形成されたTiを含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0016】(9) 基材と、この基材の表面に形成されたTi合金を含有するアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0017】(10) 基材と、この基材の表面に溶射法によって形成したアンダーコートと、このアンダーコート上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートと、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0018】(11) 基材の表面に、 Y_2O_3 を減圧プラズマ溶射法にて被覆することにより、 Y_2O_3 減圧プラズマ溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。ただし、この方法においては、上記減圧プラズマ溶射雰囲気中の圧力は50~200hPaとし、その減圧プラズマ溶射雰囲気を、Arガス雰囲気とすることが好ましい。

【0019】(12) 基材の表面に、溶射法でアンダーコートを形成し、次いで、そのアンダーコートの上に、 Y_2O_3 溶射皮膜のトップコートを形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

【0020】(13) 基材と、この基材の表面に形成された Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合皮膜と、この混合皮膜の上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜と、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。ただし、この部材においては、上記基材は金属であること、その金属はAlもしくはAl合金であること、そして、上記混合皮膜は、溶射法で形成されたものであることが好ましい。

【0021】(14) 基材と、この基材の表面に形成された Al_2O_3 皮膜と、この皮膜の上に形成された Y_2O_3 溶射皮膜と、を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。ただし、この部材においては、上記基材は金属であること、その金属はAlもしくはAl合金であること、そして、 Al_2O_3 皮膜は、溶射法で形成されたものであることが好ましい。

【0022】(15) 基材の表面に、 Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合皮膜を形成し、その後その混合皮膜の上に、 Y_2O_3 を溶射法によって被覆して、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。ただし、この部材においては、上記の Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合皮膜は、溶射法により形成することが好ましい。

【0023】(16) 基材の表面に、 Al_2O_3 皮膜を被覆形成し、その後その Al_2O_3 皮膜の上に、 Y_2O_3 を溶射法によって被覆して、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。ただし、この部材においては、上記 Al_2O_3 含有皮膜を溶射法により形成することが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】発明者らの研究によると、従来技術が抱えている上述した課題について鋭意研究した結果、プラズマ処理容器内部材の損傷は、ハロゲンガスによる化学的腐食による損傷と、プラズマエロージョンによる損傷とが考えられる。特に、この部材がプラズマによって励起されたハロゲンを含む雰囲気中で使用される場合、耐プラズマエロージョン性を起因とする損傷を防ぐことこそ重要であり、そうすれば化学的腐食防止に対しても有効に作用するとの知見を得た。そこで、本発明では主として、耐プラズマエロージョン性に対して有効な皮膜の形成について研究した。その結果として、上記の本発明にかかる部材を開発した。

【0025】すなわち、その課題解決の手段として採用した本発明は、金属、セラミックス、炭素材料などの基材表面に、溶射法によって、 Y_2O_3 からなる溶射皮膜を形成することを基本とするものである。そして、こうした部材が使用される環境の腐食性が強い場合には、前記 Y_2O_3 溶射皮膜の下に、耐ハロゲンガス腐食性の強い特性を示す金属の層、さらには Al_2O_3 や Y_2O_3 の層を設けて複合化させる方法である。以下、かかる本発明部材の構成について詳しく説明する。

【0026】(1) 基材について、上記溶射皮膜の施工対象となる基材としては、ステンレス鋼を含む各種の鋼、アルミニウムおよびアルミニウム合金、タングステンおよびタングステン合金、チタンおよびチタン合金、モリブデンおよびモリブデン合金および炭素ならびに酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、あるいは炭素質材料などが好適である。なお、銅および銅合金は、プラズマエロージョンやハロゲン化合物による腐食作用によって放出され、環境汚染の原因となるので好ましくない。従って、もし装置の構成上、銅および銅合金の使用が必要な場合は、電気めっき、化学めっき、蒸着などの手段でCr、Niなどで被覆しておく必要がある。

【0027】(2) 皮膜構成について、上記基材表面への皮膜の形成は、基材をプラスト処理した後、 Y_2O_3 を直接に溶射して成膜するか、または、基材表面にまずアンダーコート層として、耐ハロゲンガス腐食性の強い金属材料からなる皮膜を、PVD処理、CVD処理もしくは溶射処理をして形成し、そのアンダーコートの上に Y_2O_3 粉末をトップコートとして溶射して複合層とする方法が好ましい。この場合において、前記金属アンダーコート(溶射皮膜等)は、膜厚は50~500 μ mの範囲内とする。アンダーコート層が50 μ mより薄いときアンダーコートとしての作用効果が弱く、一方、500 μ mを超える厚さでは効果が飽和するので肥厚化の意味がなく、得策でないからである。かかるアンダーコート用金属材料としては、ニッケルおよびニッケル合金、タングステンおよびタングステン合金、モリブデンおよびモリブデン合金、チタンおよびチタン合金などが好適である。

【0028】一方、トップコートとなる Y_2O_3 溶射皮膜は、基材表面に直接施工したものであれ、また、前記アンダーコートの上に溶射して複合層にしたものであれ、また、中間層として Al_2O_3 や $Al_2O_3+Y_2O_3$ 皮膜を設けた場合であれ、いずれにしても50~2000 μm の厚さに施工することが好ましい。その理由は、50 μm より薄い層ではプラズマエロージョンによる損傷の防止に対して効果が乏しく、一方、2000 μm より厚くしても効果が飽和して経済的でないからである。

【0029】なお、トップコートの Y_2O_3 溶射皮膜の気孔率は、0.2~10%の範囲がよい。0.2%以下の皮膜は溶射法では製造が困難であり、また、10%以上の気孔率の皮膜では耐食性、耐プラズマエロージョン性に劣るからである。

【0030】(3) 部材最表面層の Y_2O_3 溶射皮膜について本発明の最も特徴とする構成は、基材の最表面層を、ハロゲンガスを含む雰囲気中で耐プラズマエロージョン性を示す材料として Y_2O_3 を採用し、これを溶射層として被覆形成するところにある。即ち、発明者らの研究によると、 Y_2O_3 は、比重が4.84、融点が2410°Cで、酸素との化学的結合力が強いので、ハロゲンガスを含む雰囲気中でプラズマエロージョン作用をうけても、安定した状態を維持できることがわかった。ただし、この Y_2O_3 純度は95%以上のものを用いることが必要であり、Fe、Mg、Cr、Al、Ni、Siなどの不純物が酸化物として含まれていると、耐エロージョン性が低下するので好ましくない。98%以上の純度のものがより好ましい。なお、この Y_2O_3 溶射皮膜の直下に形成させる中間層の Al_2O_3 は、化学的に安定であるうえ、大気プラズマ溶射や減圧プラズマ溶射環境下においても変化が少なく、 Y_2O_3 の耐プラズマエロージョン性を補償する作用を担うものである。

【0031】(4) 被覆方法

a. 溶射皮膜の形成

本発明においては、少なくとも最表面層トップコートの Y_2O_3 皮膜は溶射皮膜とする。そして、好ましくはこのトップコート溶射皮膜下にはこの皮膜をさらに強化する意味で、全体の皮膜構成を次のような多層構造にすることが好ましい。即ち、基材の表面に、金属溶射皮膜のアンダーコートを施工した後、その上に Al_2O_3 溶射皮膜もしくは傾斜配合にかかる Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合物溶射皮膜を中間層として施工し、さらに、その上にトップコートとして、 Y_2O_3 溶射皮膜を形成するものである。このような皮膜構成が好ましい理由は、金属溶射皮膜に比較して耐食性、耐プラズマエロージョン性に優れた Al_2O_3 を中間層として形成することで、溶射皮膜を多層構造化し、皮膜の貫通気孔を少なくして耐食性、耐エロージョン性を向上させることができるからである。しかも、中間層としての Al_2O_3 は、基材またはアンダーコートおよびトップコートの両方とも良好な密着性を発揮する。中間層は、 Al_2O_3 と Y_2O_3 との混合物の層とすることがより好ま

しく、この場合、アンダーコート側の Al_2O_3 濃度を高くする一方、トップコート側では Y_2O_3 濃度が高くなるような傾斜配合にかかる混合層とすることが好ましい。このような中間層の形成は、溶射法を採用すると容易に施工することができるので、中間層が溶射皮膜として形成されることは好ましい実施形態といえる。なお、中間層の厚さは、トップコートの Y_2O_3 溶射皮膜と同一の範囲が好適である。

【0032】本発明において、アンダーコートの金属や中間層の Al_2O_3 、 Y_2O_3 の溶射皮膜を形成するには、大気プラズマ溶射法または、実質的に酸素を含まない雰囲気中でのプラズマ溶射法が好適であるが、高速フレーム溶射や爆発溶射法による施工も可能である。

【0033】b. CVD法およびPVD法によるアンダーコート、中間層の形成

CVD法では、所要の金属ハロゲン化合物の蒸気を、水素などによって還元析出させ、その後酸素または酸素化合物によって酸化させるが、大気中で加熱することによって、酸化物皮膜に変化させることによって成膜する。一方、PVD法では、焼結体または粉末を原料とし、これに電子ビームを照射して揮散させ、これを基材表面に析出させることによって成膜する。一般に、CVD法、PVD法による皮膜の形成は、薄膜(例えば50 μm 前後)の施工に適している。

【0034】(5) 本発明にかかる部材の使用環境について

本発明にかかる部材表面に被覆した Y_2O_3 溶射皮膜は、ハロゲン化合物を含む雰囲気下において発生するプラズマ環境下で使用する場合に特に有用である。

【0035】もちろん、ハロゲン元素またはハロゲン化合物を含まない N_2 、 H_2 などの雰囲気下におけるプラズマエロージョン作用に対しても本発明は有効であり、この場合はとくにハロゲンを含む雰囲気と比較して、エロージョン損傷が緩やかであるので、本発明にかかる皮膜被覆部材は長期間にわたって安定した性能を発揮する。

【0036】

【実施例】実施例1

この実施例では、アルミニウム製試験片(寸法:幅50mm×長50mm×厚5mm)の片面をブラスト処理によって粗面化した後、 Y_2O_3 溶射材料を用いて、Arガスで雰囲気圧力を50~200 hPaに制御した減圧プラズマ溶射法によって、それぞれ膜厚300 μm の Y_2O_3 溶射皮膜を形成した。また、アルミニウム製試験片の片面に、大気プラズマ溶射法によって、Ni-20%Al合金のアンダーコートを、膜厚100 μm 厚に施工したあと、前記 Y_2O_3 をトップコートとして300 μm 厚に被覆したものを作製した。その後、これらの試験片表面に形成されている Y_2O_3 溶射皮膜の気孔率、密着強さ、および熱衝撃試験(500°Cに維持されている電気炉中で20分加熱した後、炉外にて空冷の操作を1サイクルとして10サイクル繰り返す試験)を行った。

なお、比較例として、 Al_2O_3 の溶射皮膜についても同じ条件、同じ工程で施工したものを供試した。

【0037】表1は、このときの試験結果をまとめたものである。本発明に適合する皮膜は、試験片の表面に Y_2O_3 皮膜を直接被覆したもの(No.1)をはじめ、アンダーコートを実施した上に Y_2O_3 皮膜を形成したもの(No.2)を含む全ての皮膜が良好な密着性と耐熱衝撃性を示し、A*

* Y_2O_3 皮膜に比較しても全く遜色がない。とくに、減圧プラズマ溶射法で形成された Y_2O_3 皮膜は、大気溶射法の皮膜に比較して気孔率が少ないので、良好な耐食性も期待できる。

【0038】

〔表1〕

No.	溶射法	皮膜の構成		気孔率 (%)	密着強さ (MPa)	熱衝撃試験 外観目視	備考
		アンダーコート	トップコート				
1	大気 プラズマ	なし	Y_2O_3	5 ~ 9	35 ~ 38	剥離なし	実施 例
2		Ni-20Al	Y_2O_3	6 ~ 8	38 ~ 41	剥離なし	
3	減圧 プラズマ	なし	Y_2O_3	0.2 ~ 3	40 ~ 41	剥離なし	
4		Ni-20Al	Y_2O_3	0.3 ~ 4	40 ~ 44	剥離なし	
5	大気 プラズマ	なし	Al_2O_3	8 ~ 12	38 ~ 42	剥離なし	比較 例
6		Ni-20Al	Al_2O_3	9 ~ 12	35 ~ 44	剥離なし	
7	減圧 プラズマ	なし	Al_2O_3	0.5 ~ 5	38 ~ 44	剥離なし	
8		Ni-20Al	Al_2O_3	0.6 ~ 7	39 ~ 43	剥離なし	

(備考)

(1) 皮膜厚さ：アンダーコート 100 μ m、トップコート 300 μ m

(2) 密着強さは JIS H8666セラミック溶射皮膜試験方法規定の密着強さ試験法による。

(3) 熱衝撃試験：500℃×20min→室温(空冷) 繰り返し10回後の外観観察

【0039】実施例2

この実施例では、50mm×100mm×5mm厚のアルミニウム製基材を用いて、表2に示すような表面処理を施した後、それぞれの基材から寸法20mm×20mm×5mmの試験片

(1) ガス雰囲気と流量条件

CF_4 、Ar、 O_2 の混合ガスを下記条件の雰囲気とした。

$CF_4/Ar/O_2 = 100/1000/10$ (1分間当たりの流量 cm^3)

(2) プラズマ照射出力

高周波電力：1300 W

圧力：133.3 Pa

【0040】その試験結果を表2に示した。この表2に示す結果から明らかなように、比較例の現行技術による陽極酸化皮膜(No.8)をはじめ、 B_4C 溶射皮膜(No.10)は、いずれもプラズマエロージョンによる損傷量が大きく、実用的でないことがうかがえる。ただ、比較例においても Al_2O_3 溶射皮膜(No.9)は比較的良好な耐プラズマエロージョン性を示した。これに対し、 Y_2O_3 溶射皮膜は、極めて優れた耐プラズマエロージョン性を発揮し、ハロゲン化合物を含む雰囲気下においても良好な性能を維持することが認められた。

【0041】

〔表2〕

No.	溶射法	表面処理法	アンダーコートの有無	エロージョン損失深さ(μm)	備考
1	Y ₂ O ₃ (99.9%)	溶射	有	6.2	実施例
2			無	6.1	
3	Y ₂ O ₃ (99.8%)	溶射	有	7.6	
4			無	7.2	
5	Y ₂ O ₃ (99.5%)	溶射	有	6.5	
6			無	6.3	
7	Y ₂ O ₃ (99.9%)	PVD	無	6.6	比較例
8	Al ₂ O ₃	陽極酸化	無	39.5	
9	Al ₂ O ₃	溶射	有	8.1	
10	B ₄ C	溶射	有	28.0	
11	石英	—	無	39.0	

(備考)

(1) 溶射は大気プラズマ溶射法を用い、アンダーコートの膜厚80μm、Y₂O₃、Al₂O₃などのトップコートの膜厚は200μmに成膜

(2) アンダーコートの材質は80%Ni-20%Al

(3) 陽極酸化はJIS H8601規定のAA25に準じて成膜させたものである。

【0042】実施例3

この実施例では、幅50mm×長さ100mm×厚5mmのアルミニウム製基材上に、アンダーコートとして80%Ni-20%Alを80μm、中間層としてAl₂O₃、またはAl₂O₃ 50vol% / Y₂O₃ 50vol%の混合物を100μm、その上にY₂O₃を200μm厚に、それぞれ大気プラズマ溶射法によって成膜した後、実施例2の条件でプラズマエロージョン試験を実施した。その結果、最表層部(トップコート)にY₂O₃溶射皮膜を形成している限り、中間層としてAl₂O₃、Al₂O₃/Y₂O₃混合物層を配設しても、耐プラズマエロージョン性には影響を受けず、20時間の照射で6.1~7.5μmの消失が認められたに過ぎず、多層構造皮膜でも十分な性能を発揮することが認められた。

【0043】実施例4

この実施例では、現行のアルミニウム製基材を陽極酸化(アルマイト処理)した試験片と、基材上にアンダーコートとして80%Ni-20%Alの合金皮膜を100μm厚に被覆し、その上にトップコートとしてY₂O₃皮膜を250μm、それぞれプラズマ溶射法によって形成した試験片を用いて、下記条件でプラズマエッチングを行い、エッチングによって削られて飛散するパーティクル粒子の数は同じチャンバー内に静置した直径8インチのシリコンウエハーの表面に付着する粒子数によって比較した。なお、付着する粒子数は表面検査装置によって調査し、概

ね粒径0.2μm以上の粒子を対象にして行った。

(1) ガス雰囲気と流量条件

CHF₃、O₂、Arをそれぞれ下記のような混合比で流通した。CHF₃/O₂/Ar=80/100/160(1分間当たりの流量cm³)

(2) プラズマ照射出力

高周波電力: 1300 W

圧力: 4 Pa

温度: 60 °C

【0044】この実験の結果、陽極酸化(アルマイト膜)した試験片では、プラズマ照射17.5時間後、一般的なチャンバー内のパーティクル管理値の30個を超え25時間後では150個以上となった。このパーティクルの組成は、Al、Fからなるものであった。これに対し、本発明に適合するY₂O₃溶射皮膜では、70時間照射後になって、やっと管理限界値を超える程度にとどまり、優れた耐プラズマエロージョン性を示した。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、金属質、または非金属質基材の上に、Y₂O₃溶射皮膜を直接形成するか、金属質のアンダーコートを施工した上に、Y₂O₃溶射皮膜を形成するか、さらにはAl₂O₃やAl₂O₃+Y₂O₃の中間層を設けてその上にY₂O₃溶射皮膜を形成した部

材では、ハロゲン化合物を含むガス雰囲気下におけるプラズマエロージョン作用を受ける環境下で使用した場合に、優れた抵抗性を示す。このため、長時間にわたってプラズマエッチング作業を続けても、チャンパー内はパーティクルによる汚染が少なく、高品質製品を効率よく*

*生産することが可能となる。また、チャンパー内のパーティクルによる汚染速度が遅くなるため、清浄化作業の間隔が長くなり、生産性の向上が期待でき、プラズマ処理容器内部材として極めて有効である。

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 純一

兵庫県神戸市東灘区本庄町2丁目5番12号

706

(72)発明者 濱口 竜哉

神奈川県横浜市緑区東本郷4丁目13番12号

ビーライン6 102号室

(72)発明者 長山 将之

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放

送センター 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 三橋 康至

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放

送センター 東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 4K031 AA01 AA08 AB03 AB04 AB07

AB08 AB09 CB21 CB26 CB34

CB36 CB39 CB42 CB43 DA01

DA04 EA10 FA01

4K044 AA02 AA03 AA06 AA11 AA13

AB10 BA02 BA06 BA12 BA13

BB03 BB04 BC02 BC05 BC11

CA11 CA13 CA14 CA62

5F004 AA15 BB29 DA00 DA11 DA17